

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.

6/9/1

DIALOG(R) File 351:DERWENT WPI

(c)1998 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

004726321

WPI Acc No: 86-229663/198635

XRAM Acc No: C86-099149

XRPX Acc No: N86-171314

Silver halide colour photographic photosensitive material -
contg.

bicyclic nitrogen-contg. heterocycle as magenta coupler

Patent Assignee: KONISHIROKU PHOTO IND CO LTD (KONS)

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Main IPC
-----------	------	------	-------------	------	------	----------

JP 61160745	A	19860721	JP 852317	A	19850110	
198635	B					

Priority Applications (No Type Date): JP 852317 A 19850110

Patent Details:

Patent	Kind	Lan	Pg	Filing Notes	Application	Patent
JP 61160745	A		22			

Abstract (Basic): JP 61160745 A

The material is provided with at least one silver halide
emulsion

layer on a base. At least one of the emulsion layer(s)
includes a

magenta coupler of formula (I): R is hydrogen or a substit.,
R1 and R2

are each alkylene, R3 is hydrogen, alkyl, cycloalkyl, aryl or
heterocyclic gp., X and Y are O or S, a is a positive integer
excluding

0, b is positive integer and Z is a gp. of non-metallic atoms
forming a

heterocycle including N which does not form a condensed ring.

USE/ADVANTAGE - Silver halide colour photographic
photosensitive

material superior in optical resistivity, formalin resistance
and

colouring property can be obtd. (22pp Dwg.No.0/0)

Title Terms: SILVER; HALIDE; COLOUR; PHOTOGRAPH; PHOTSENSITISER;
MATERIAL;

CONTAIN; BI; CYCLIC; NITROGEN; CONTAIN; HETEROCYCLE; MAGENTA;
COUPLE

Derwent Class: E23; G06; P83

International Patent Class (Additional): C07D-487/04; G03C-007/38

File Segment: CPI; EngPI

Manual Codes (CPI/A-N): E06-D09; E26-A02; G06-C14C; G06-H08B

Chemical Fragment Codes (M3):

01 B614 B615 B701 B702 B711 B712 B713 B720 B741 B742 B743
 B744 B815
 B831 B832 B833 B834 C216 C316 D011 D012 D013 D014 D019
 D611 D699
 D790 D800 D970 D980 F010 F011 F012 F013 F014 F015 F016
 F019 F020
 F021 F029 F423 F433 F499 F521 F523 F551 F570 F580 F599
 F710 G001
 G002 G010 G011 G012 G013 G014 G015 G016 G017 G019 G020
 G021 G022
 G023 G029 G030 G033 G034 G035 G036 G039 G040 G050 G100
 G111 G112
 G113 G221 G543 G552 G553 G562 G563 G599 H100 H101 H102
 H103 H121
 H122 H123 H161 H162 H163 H181 H182 H183 H201 H211 H212
 H213 H401
 H402 H403 H441 H481 H482 H5 H521 H522 H523 H541 H542 H543
 H561 H562
 H563 H581 H582 H583 H584 H589 H592 H594 H596 H598 H599
 H600 H601
 H602 H608 H609 H621 H622 H623 H641 H642 H643 H661 H662
 H663 H681
 H682 H683 H689 H715 H721 H722 H723 H8 J011 J012 J013 J014
 J111 J112
 J113 J131 J132 J133 J151 J152 J153 J171 J172 J173 J211
 J212 J221
 J222 J241 J242 J251 J252 J261 J262 J271 J272 J273 J311
 J312 J321
 J322 J341 J342 J351 J352 J361 J362 J371 J372 J373 J522
 J523 J581
 J582 J583 K352 K353 K399 K442 K499 L142 L143 L144 L145
 L199 L432
 L461 L463 L499 L910 L930 L999 M113 M115 M116 M119 M121
 M122 M123
 M124 M125 M126 M129 M132 M135 M136 M137 M139 M141 M142
 M147 M149
 M210 M211 M212 M213 M214 M215 M216 M220 M221 M222 M223
 M224 M225
 M226 M231 M232 M233 M240 M250 M262 M271 M272 M273 M280
 M281 M282
 M283 M311 M312 M313 M314 M315 M316 M321 M322 M323 M331
 M332 M333
 M340 M342 M343 M344 M349 M351 M353 M362 M371 M372 M373
 M381 M383
 M391 M392 M393 M411 M412 M511 M512 M513 M520 M521 M522
 M523 M530
 M531 M532 M533 M540 M541 M542 M543 M781 M903 Q311 Q345
 R022 R043

00061 00096 00212 07879 07901 09893 40030 41758 50928
50929 59046

Chemical Fragment Codes (M4):

02 B614 B615 B701 B702 B711 B712 B713 B720 B741 B742 B743
B744 B815
B831 B832 B833 B834 C216 C316 D011 D012 D013 D014 D019
D611 D699
D790 D800 D970 D980 F010 F011 F012 F013 F014 F015 F016
F019 F020
F021 F029 F423 F433 F499 F521 F523 F551 F570 F580 F599
F710 G001
G002 G010 G011 G012 G013 G014 G015 G016 G017 G019 G020
G021 G022
G023 G029 G030 G033 G034 G035 G036 G039 G040 G050 G100
G111 G112
G113 G221 G543 G552 G553 G562 G563 G599 H100 H101 H102
H103 H121
H122 H123 H161 H162 H163 H181 H182 H183 H201 H211 H212
H213 H401
H402 H403 H441 H481 H482 H5 H521 H522 H523 H541 H542 H543
H561 H562
H563 H581 H582 H583 H584 H589 H592 H594 H596 H598 H599
H600 H601
H602 H608 H609 H621 H622 H623 H641 H642 H643 H661 H662
H663 H681
H682 H683 H689 H715 H721 H722 H723 H8 J011 J012 J013 J014
J111 J112
J113 J131 J132 J133 J151 J152 J153 J171 J172 J173 J211
J212 J221
J222 J241 J242 J251 J252 J261 J262 J271 J272 J273 J311
J312 J321
J322 J341 J342 J351 J352 J361 J362 J371 J372 J373 J522
J523 J581
J582 J583 K352 K353 K399 K442 K499 L142 L143 L144 L145
L199 L432
L461 L463 L499 L910 L930 L999 M113 M115 M116 M119 M121
M122 M123
M124 M125 M126 M129 M132 M135 M136 M137 M139 M141 M142
M147 M149
M210 M211 M212 M213 M214 M215 M216 M220 M221 M222 M223
M224 M225
M226 M231 M232 M233 M240 M250 M262 M271 M272 M273 M280
M281 M282
M283 M311 M312 M313 M314 M315 M316 M321 M322 M323 M331
M332 M333
M340 M342 M343 M344 M349 M351 M353 M362 M371 M372 M373
M381 M383
M391 M392 M393 M411 M412 M511 M512 M513 M520 M521 M522
M523 M530

M531 M532 M533 M540 M541 M542 M543 M781 M903 Q311 Q345
R022 R043
W003 W030 W124 00061 00096 00212 07879 07901 09893 40030
41758 50928
50929 59046
Ring Index Numbers: 00061; 00096; 00212; 07879; 07901; 09893;
40030; 41758;
50928; 50929; 59046
?s pn= jp 60172982
S7 1 PN= JP 60172982
?t 7/9/1

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑬ 公開特許公報(A)

昭61-160745

⑮ Int. Cl.⁴

G 03 C 7/38
C 07 D 487/04

識別記号

1 3 6

庁内整理 号

7915-2H
7169-4C

⑭ 公開 昭和61年(1986)7月21日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全22頁)

⑯ 発明の名称 ハロゲン化銀カラー写真感光材料

⑰ 特 願 昭60-2317

⑱ 出 願 昭60(1985)1月10日

⑲ 発 明 者	松 永	聡	日野市さくら町1番地	小西六写真工業株式会社内
⑲ 発 明 者	和 田	肇	日野市さくら町1番地	小西六写真工業株式会社内
⑲ 発 明 者	内 田	卓	日野市さくら町1番地	小西六写真工業株式会社内
⑲ 発 明 者	石 井	文 雄	日野市さくら町1番地	小西六写真工業株式会社内
⑲ 発 明 者	松 原	靖 子	日野市さくら町1番地	小西六写真工業株式会社内
⑲ 出 願 人	小西六写真工業株式会 社 東京都新宿区西新宿1丁目26番2号			
⑲ 代 理 人	弁理士 市之瀬 宮夫			

明 細 書

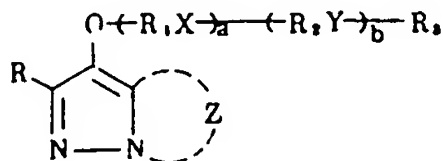
1. 発明の名称

ハロゲン化銀カラー写真感光材料

2. 特許請求の範囲

支持体上に少なくとも一層のハロゲン化銀乳剤層を有するハロゲン化銀カラー写真感光材料において、前記ハロゲン化銀乳剤層の少なくとも一層中に下記一般式〔I〕で表わされるマゼンタカプラーを含有することを特徴とするハロゲン化銀カラー写真感光材料。

一般式〔I〕



式中、Rは水素原子または置換基を表わし、R₁およびR₂は、それぞれアルキレン基を表わし、R₃は水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基またはヘテロ環基を表わし、XおよびYはそれぞれ酸素原子またはイオウ原子を表わし、

aは0をのぞく正の整数を表わし、bは正の整数を表わす。Zは含窒素複素環を形成することのできる非金属原子群を表わす。(但し、該Zで表わされる含窒素複素環は更に縮合環を形成することはない。)

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は高発色性で、保存性、特に耐光性の改良されたマゼンタ色素面像を形成するところのマゼンタカプラーを含有するハロゲン化銀写真感光材料に関する。更に詳しくは新規なマゼンタカプラーを含有するハロゲン化銀カラー写真感光材料に関する。

(従来技術)

通常ハロゲン化銀カラー写真感光材料においては、露光されたハロゲン化銀粒子を芳香族第1級アミン系発色現像主薬により還元し、この還元生成される前記発色現像主薬の酸化体とイエロー、マゼンタおよびシアン各色染料を形成するカプラーとのカップリングにより色素面像を得ることがで

きる。

前記マゼンタ色素を形成する為、従来より実用に供されているカブラーはピラソロン型カブラーであるが、これは好ましくない副吸収を有すると共に保存性、特にホルマリンガスに対する耐性（ホルマリン耐性）に乏しいという欠点を有している。

上記欠点を改良するために、これまで種々の1-H-ピラソロ〔3, 2-C〕-s-トリアゾール系マゼンタカブラーが提案されている。例えば米国特許 3,725,067号、英国特許 1,252,418号、同 1,334,515号に記載されている。いずれの特許に記載の化合物も、勿論副吸収という点ではピラソロン系マゼンタカブラーに優るがホルマリン耐性の改良は不十分であり、また発色性、画像の耐光性という点での改良はほとんど示されていない。

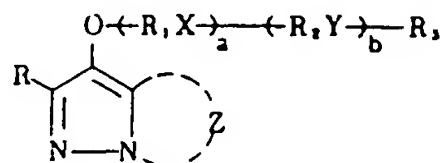
Research Disclosure 12443記載の化合物も見色性という点で全く実用に供し得ない。特開昭58-42045に記載の1-H-ピラソロ〔3, 2-C〕-s-トリアゾール型マゼンタカブラーは、

感光材料を提供することにある。

（発明の構成）

前記した本発明の目的は、支持体上に少なくとも一層のハロゲン化銀乳剤層を有するハロゲン化銀カラー写真感光材料において、前記ハロゲン化銀乳剤層の少なくとも一層中に下記一般式〔I〕で表わされるマゼンタカブラーを含有するハロゲン化銀カラー写真感光材料によって達成される。

一般式〔I〕



式中、Rは水素原子または置換基を表わし、R₁およびR₂は、それぞれアルキレン基を表わし、R₃は水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基またはヘテロ環基を表わし、XおよびYはそれぞれ酸素原子またはイオウ原子を表わし、aは0を除く正の整数を表わし、bは正の整数を表わす。Zは含窒素複素環を形成することのでき

ホルマリン耐性の改良及び発色性という点では著しく改良されているが、やはり耐光性の改良はほとんどなされていない。

また特開昭59-99437号、同 59-125732号に記載のカブラーも見色性の改良はなされているが、記載カブラーに基づく色素画像の耐光性という点では相変わらず改良のあとが見られない。

後者は、単に併用する添加剤によって画像の耐光性が改善されているに過ぎない。ただ、前者の明細書記載の化合物例19のカブラーについては、わずかに耐光性は改良されているがいまだ十分とは言えない。

すなわち、これまで副吸収がなく、かつホルマリン耐性が高いということでは注目されてきた1-H-ピラソロ〔3, 2-C〕-s-トリアゾール系マゼンタカブラーも色素画像の耐光性についてはほとんど改良がなされてきていないと言える。

（発明の目的）

本発明の目的は耐光性及びホルマリン耐性がよく、しかも発色性の高いハロゲン化銀カラー写真

る非金属原子群を表わす。（但し、該Zで表わされる含窒素複素環は更に縮合環を形成することはない。）

以下、特に断わりのない限り一般式〔I〕で示される化合物の-O-(R₁X)_a-(R₂Y)_b-R₃で示される基を、便宜上ここでは単にXで代表する。

前記Rで示される置換基は具体的には、ハロゲン原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、シクロアルケニル基、アルキニル基、アリール基、ヘテロ環基、アシル基、スルホニル基、スルフィニル基、ホスホニル基、カルバモイル基、スルファモイル基、シアノ基、スピロ化合物残基、有機炭化水素化合物残基、アルコキシ基、アリールオキシ基、ヘテロ環オキシ基、シロキシ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、アミノ基、アシルアミノ基、スルホンアミド基、イミド基、ウレイド基、スルファモイルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アルキルチオ基、アリール

チオ基もしくはヘテロ環チオ基である。

次に、本発明の一般式〔I〕で表わされるマゼンタカブラーについて更に詳細に説明する。

一般式〔I〕において、Rで示されるハロゲン原子としては、例えば塩素原子、臭素原子が挙げられ、特に塩素原子が好ましい。

Rで表わされるアルキル基としては、炭素数1～32のもの、アルケニル基、アルキニル基としては炭素数2～32のもの、シクロアルキル基、シクロアルケニル基としては炭素数3～12、特に5～7のものが好ましく、また前記アルキル基、アルケニル基又はアルキニル基は直鎖でも分岐でもよい。

また、これらアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、シクロアルキル基、シクロアルケニル基は置換基〔例えばアリアル、シアノ、ハロゲン原子、ヘテロ環、シクロアルキル、シクロアルケニル、スピロ化合物残基、有機炭化水素化合物残基の他、アシル、カルボキシ、カルバモイル、アルコキシカルボニル、アリアルオキシカルボニル

ルホニルエチル基、2, 4-ジ-tert-アミルフェノキシメチル基、アニリノ基、1-フェニルイソプロピル基、3-tert-ブタンシルホニアミノフェノキシプロピル基、3-4'-[α -[4''(p-ヒドロキシベンゼンシルホニル)フェノキシ]ドデカノイルアミノ]フェニルプロピル基、3-[4'-[α -[2'', 4''-ジ-tert-アミルフェノキシ]ブタンアミド]フェニル]-プロピル基、4-[α -(p-クロロフェノキシ)テトラデカンアミドフェノキシ]プロピル基、アリル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等が挙げられる。

Rで表わされるアリアル基としては、フェニル基が好ましく、このアリアル基は置換基(例えば、アルキル基、アルコキシ基、アシルアミノ基等)を有していてもよい。

具体的には、フェニル基、4-tert-ブチルフェニル基、2, 4-ジ-tert-アミルフェニル基、4-テトラデカンアミドフェニル基、ヘキサデシロキシフェニル基、4'-[α -(4''-tert-ブチ

ルの如くカルボニル基を介して置換するもの、更にはヘテロ原子を介して置換するもの、具体的にはヒドロキシ、アルコキシ、アリアルオキシ、ヘテロ環オキシ、シロキシ、アシルオキシ、カルバモイルオキシ等の置換原子を介して置換するもの、ニトロ、アミノ(ジアルキルアミノ等を含む)、スルファモイルアミノ、アルコキシカルボニルアミノ、アリアルオキシカルボニルアミノ、アシルアミノ、スルホンアミド、イミド、ウレイド等の置換原子を介して置換するもの、アルキルチオ、アリアルチオ、ヘテロ環チオ、スルホニル、スルフィニル、スルファモイル等の置換原子を介して置換するもの、ホスホニル等の置換原子を介して置換するもの等]を有していてもよい。

具体的には、例えばメチル基、エチル基、イソプロピル基、tert-ブチル基、ペンタデシル基、ヘプタデシル基、1-ヘキシルノニル基、1, 1'-ジペンチルノニル基、2-クロル-tert-ブチル基、トリフルオロメチル基、1-エトキシトリデシル基、1-メトキシイソプロピル基、メタンス

ルフェノキシ)テトラデカンアミド]フェニル基等が挙げられる。

Rで表わされるヘテロ環基としては、5～7員のもの好ましく、このものは置換されていてもよく、又結合していてもよい。具体的には2-フリル基、2-チエニル基、2-ピリミジニル基、2-ベンゾチアゾリル基等が挙げられる。

Rで表わされるアシル基としては、例えばアセチル基、フェニルアセチル基、ドデカノイル基、 α -2, 4-ジ-tert-アミルフェノキシブタノイル基等のアルキルカルボニル基、ベンゾイル基、3-ペンタデシルオキシベンゾイル基、p-クロルベンゾイル基等のアリアルカルボニル基等が挙げられる。

Rで表わされるスルホニル基としては、メチルスルホニル基、ドデシルスルホニル基の如きアルキルスルホニル基、ベンゼンシルホニル基、p-トルエンシルホニル基の如きアリアルスルホニル基等が挙げられる。

Rで表わされるスルフィニル基としては、エチ

ルスルフィニル基、オクチルスルフィニル基、3-フェノキシブチルスルフィニル基の如きアルキルスルフィニル基、フェニルスルフィニル基、 β -ペンタデシルフェニルスルフィニル基の如きアリールスルフィニル基等が挙げられる。

Rで表わされるホスホニル基としては、ブチルオクチルホスホニル基の如きアルキルホスホニル基、オクチルオキシホスホニル基の如きアルコキシホスホニル基、フェノキシホスホニル基の如きアリールオキシホスホニル基、フェニルホスホニル基の如きアリールホスホニル基等が挙げられる。

Rで表わされるカルバモイル基は、アルキル基、アリール基（好ましくはフェニル基）等で置換されていてもよく、例えばN-メチルカルバモイル基、N、N-ジブチルカルバモイル基、N-(2-ペンタデシルオクチルエチル)カルバモイル基、N-エチル-N-ドデシルカルバモイル基、N-(3-(2,4-ジ-*t*-アミルフェノキシ)プロピル)カルバモイル基等が挙げられる。

Rで表わされるスルファモイル基は、アルキル

基、アリール基（好ましくはフェニル基）等で置換されていてもよく、例えばN-プロピルスルファモイル基、N、N-ジエチルスルファモイル基、N-(2-ペンタデシルオキシエチル)スルファモイル基、N-エチル-N-ドデシルスルファモイル基、N-フェニルスルファモイル基等が挙げられる。

Rで表わされるスピロ化合物残基としては、例えばスピロ[3.3]ヘプタン-1-イル等が挙げられる。

Rで表わされる有鎖炭化化合物残基としては、例えばビシクロ[2.2.1]ヘプタン-1-イル、トリシクロ[3.3.1.1^{3,7}]デカン-1-イル、7,7-ジメチル-ビシクロ[2.2.1]ヘプタン-1-イル等が挙げられる。

Rで表わされるアルコキシ基は、更に前記アルキル基への置換基として挙げたものを置換していてもよく、例えばメトキシ基、プロポキシ基、2-エトキシエトキシ基、ペンタデシルオキシ基、2-ドデシルオキシエトキシ基、フェネチルオキ

シエトキシ基等が挙げられる。

Rで表わされるアリールオキシ基としては、フェニルオキシが好ましく、アリール核は更に前記アリール基への置換基又は原子として挙げたもので置換されていてもよく、例えばフェノキシ基、*p*-*t*-ブチルフェノキシ基、 β -ペンタデシルフェノキシ基等が挙げられる。

Rで表わされるヘテロ環オキシ基としては、5~7員のヘテロ環を有するものが好ましく、該ヘテロ環は更に置換基を有していてもよく、例えば、3,4,5,6-テトラヒドロピラニル-2-オキシ基、1-フェニルテトラゾール-5-オキシ基が挙げられる。

Rで表わされるシロキシ基は、更にアルキル基等で置換されていてもよく、例えばトリメチルシロキシ基、トリエチルシロキシ基、ジメチルブチルシロキシ基等が挙げられる。

Rで表わされるアシルオキシ基としては、例えばアルキルカルボニルオキシ基、アリールカルボニルオキシ基等が挙げられ、更にこのものは置換

基を有していてもよく、具体的にはアセチルオキシ基、 α -クロルアセチルオキシ基、ベンゾイルオキシ基等が挙げられる。

Rで表わされるカルバモイルオキシ基は、アルキル基、アリール基等で置換されていてもよく、例えばN-エチルカルバモイルオキシ基、N、N-ジエチルカルバモイルオキシ基、N-フェニルカルバモイルオキシ基等が挙げられる。

Rで表わされるアミノ基はアルキル基、アリール基（好ましくはフェニル基）等で置換されていてもよく、例えばエチルアミノ基、アニリノ基、 β -クロルアニリノ基、3-ペンタデシルオキシカルボニルアニリノ基、2-クロル-5-ヘキサデカンアミドアニリノ基等が挙げられる。

Rで表わされるアシルアミノ基としては、アルキルカルボニルアミノ基、アリールカルボニルアミノ基（好ましくはフェニルカルボニルアミノ基）等が挙げられ、更に置換基を有していてもよく具体的にはアセトアミド基、 α -エチルプロパンアミド基、N-フェニルアセトアミド基、ドデカンアミ

ド基、2, 4-ジ-*i*-アミルフェノキシアセトアミド基、 α -3-*i*-ブチル-4-ヒドロキシフェノキシブタンアミド基等が挙げられる。

Rで表わされるスルホンアミド基としては、アルキルスルホニルアミノ基、アリールスルホニルアミノ基等が挙げられ、更に置換基を有してもよい。具体的にはメチルスルホニルアミノ基、ペンタデシルスルホニルアミノ基、ベンゼンスルホンアミド基、*p*-トリエンスルホンアミド基、2-メトキシ-5-*i*-アミルベンゼンスルホンアミド基等が挙げられる。

Rで表わされるイミド基は、開鎖状のものでも、環状のものでもよく、また置換基を有していてもよく、例えばコハク酸イミド基、3-ヘプタデシルコハク酸イミド基、フタルイミド基、グルタリイミド基等が挙げられる。

Rで表わされるウレイド基は、アルキル基、アリール基（好ましくはフェニル基）等により置換されていてもよく、例えばN-エチルウレイド基、N-メチル-N-デシルウレイド基、N-フェニ

ルオキシカルボニル基、オクタデシルオキシカルボニル基、エトキシメトキシカルボニルオキシ基、ベンジルオキシカルボニル基等が挙げられる。

Rで表わされるアリールオキシカルボニル基は更に置換基を有していてもよく、例えばフェノキシカルボニル基、*p*-クロルフェノキシカルボニル基、*n*-ペンタデシルオキシフェノキシカルボニル基等が挙げられる。

Rで表わされるアルキルチオ基は、更に置換基を有していてもよく、例えば、エチルチオ基、ドデシルチオ基、オクタデシルチオ基、フェネチルチオ基、3-フェノキシプロピルチオ基が挙げられる。

Rで表わされるアリールチオ基は、フェニルチオ基が好ましく、更に置換基を有していてもよく、例えばフェニルチオ基、*p*-メトキシフェニルチオ基、2-*i*-オクタリルフェニルチオ基、3-オクタデシルフェニルチオ基、2-カルボキシフェニルチオ基、*p*-アセトアミノフェニルチオ基等が挙げられる。

ルウレイド基、N-*p*-トリルウレイド基等が挙げられる。

Rで表わされるスルファモイルアミノ基は、アルキル基、アリール基（好ましくはフェニル基）等で置換されていてもよく、例えばN, N-ジブチルスルファモイルアミノ基、N-メチルスルファモイルアミノ基、N-フェニルスルファモイルアミノ基等が挙げられる。

Rで表わされるアルコキシカルボニルアミノ基としては、更に置換基を有していてもよく、例えばメトキシカルボニルアミノ基、メトキシエトキシカルボニルアミノ基、オクタデシルオキシカルボニルアミノ基等が挙げられる。

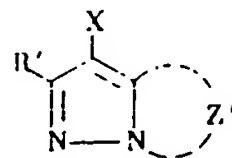
Rで表わされるアリールオキシカルボニルアミノ基は、置換基を有していてもよく、例えばフェノキシカルボニルアミノ基、4-メチルフェノキシカルボニルアミノ基が挙げられる。

Rで表わされるアルコキシカルボニル基は、更に置換基を有していてもよく、例えばメトキシカルボニル基、ブチルオキシカルボニル基、ドデシ

Rで表わされるヘテロ環チオ基としては、5～7員のヘテロ環チオ基が好ましく、更に縮合環を有していてもよく、又置換基を有していてもよい。例えば2-ピリジルチオ基、2-ベンゾチアゾリルチオ基、2, 4-ジフェノキシ-1, 3, 5-トリアゾール-6-チオ基が挙げられる。

またZにより形成される含窒素炭素環としては、ピラゾール環、イミダゾール環、トリアゾール環またはテトラゾール環等が挙げられる。

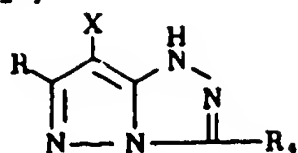
又、一般式〔I〕及び換式の一般式〔II〕～〔VI〕に於ける複素環上の置換基（例えばR～R₁₀）が



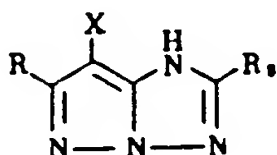
部分（ここにR'及びZ'は一般式〔I〕におけるR、Zと四価であり、Xは前述の如くである。）を有する親台、所謂ビス体型カブラーを形成するが、勿論本発明に包含される。

一般式〔I〕で表わされるものは、更に具体的には、例えば下記一般式〔II〕～〔VI〕により表わされる。

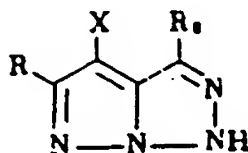
一般式〔II〕



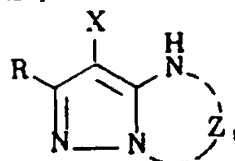
一般式〔III〕



一般式〔IV〕



一般式〔V〕



式中R、X及びZ₁は一般式〔I〕におけるR、X及びZと同義である。

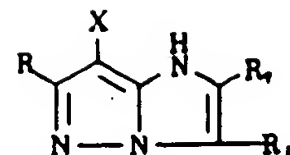
前記一般式〔II〕～〔VI〕で表わされるマゼンタカプラーの中で、特に好ましいものは一般式〔II〕で表わされるマゼンタカプラーである。

又、一般式〔II〕～〔VI〕における複素環上の置換基についていえば、一般式〔I〕においてはRが、また一般式〔II〕～〔VI〕においてはRが下記条件1を満足する場合が好ましく、更に好ましいのは下記条件1及び2を満足する場合であり、特に好ましいのは下記条件1、2及び3を満足する場合である。

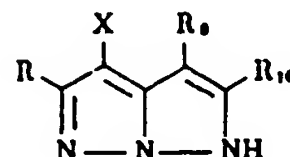
条件1 複素環に直接結合する格元原子が炭素原子である。

条件2 該炭素原子に水素原子が1個だけ結合

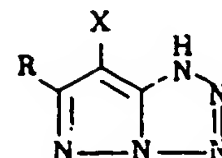
一般式〔V〕



一般式〔VI〕



一般式〔VI〕



前記一般式〔II〕～〔VI〕に於いて、R～R₁₀及びXは、前記一般式〔I〕のRと同義でありXは前述の如くである。

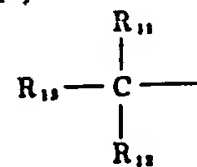
又、一般式〔I〕の中でも好ましいのは、下記一般式〔VII〕で表されるものである。

している、または全く結合していない。

条件3 該炭素原子と隣接原子との間の結合が全て単結合である。

前記複素環上の置換基Rとして最も好ましいのは、下記一般式〔IX〕により表わされるものである。

一般式〔IX〕



式中、R₁₁、R₁₂及びR₁₃はそれぞれ水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、シクロアルケニル基、アルキニル基、アリール基、ヘテロ環基、アシル基、スルホニル基、スルフィニル基、ホスホニル基、カルバモイル基、スルファモイル基、シアノ基、スピロ化合物残基、有機炭化水素化合物残基、アルコキシ基、アリールオキシ基、ヘテロ環オキシ基、シロキシ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、アミノ基、アシルアミノ基、スルホンアミド

基、イミド基、ウレイド基、スルファモイルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリーロキシカルボニルアミノ基、アルコキシカルボニル基、アリーロキシカルボニル基、アルキルチオ基、アリーロチオ基、ヘテロ環チオ基を表し、 R_{11} 、 R_{12} 及び R_{13} の少なくとも2つは水素原子ではない。

又、前記 R_{11} 、 R_{12} 及び R_{13} の中の2つ、例えば R_{11} と R_{12} は結合して飽和又は不飽和の環（例えばシクロアルカン、シクロアルケン、ヘテロ環）を形成してもよく、更に該環に R_{13} が結合して有機炭化水素化合物残基を構成してもよい。

$R_{11} \sim R_{13}$ により表わされる基は、更に置換基を有してもよく、 $R_{11} \sim R_{13}$ により表わされる基の具体例及び該基が有してもよい置換基としては、前述の一般式〔I〕におけるRが表わす基の具体例及び置換基が挙げられる。

又、例えば R_{11} と R_{12} が結合して形成する環及び $R_{11} \sim R_{13}$ により形成される有機炭化水素化合物残基の具体例及びその有してもよい置換基とし

るアルキレン基としては、炭素数1～4のアルキレン基（例えば、メチレン、ジメチレン、トリメチレン、2-メチルジメチレン、2-メチルトリメチレン、プロピレン、テトラメチレンなど）が挙げられる。この基は分岐していてもよい。

R_3 としては、水素原子、炭素数1～18のアルキル基（例えばメチル基、エチル基、 n -プロピル基、 i -プロピル基、 n -ブチル基、 i -ブチル基、 n -ヘキシル基、 n -オクチル基、 n -ドデシル基、 n -オクタデシル基など）、シクロアルキル基（例えばシクロペンチル基、シクロヘキシル基、メチルシクロヘキシル基、シクロブチル基など）、炭素数6～12のアリール基（例えばフェニル基、ナフチル基など）、または5員もしくは6員のヘテロ環基（このヘテロ環は1個の窒素原子のほか酸素原子、硫黄原子および/または2個以上の窒素原子を含有してもよい。例えば、イミダゾリル基、ピラゾリル基、トリアゾリル基、テトラゾリル基、チアゾリル基、ピペラジル基など）を表わす。

ては、前述の一般式〔I〕におけるRが表わすシクロアルキル、シクロアルケニル、ヘテロ環基の具体例及びその置換基が挙げられる。

一般式〔IX〕の中でも好ましいのは、

- (i) $R_{11} \sim R_{13}$ の中の2つがアルキル基の場合、
- (ii) $R_{11} \sim R_{13}$ の中の1つ、例えば R_{11} が水素原子であって、他の2つ R_{12} と R_{13} が結合して環元炭素原子と共にシクロアルキル基を形成する場合、

である。

更に(i)の中でも好ましいのは、 $R_{11} \sim R_{13}$ の中の2つがアルキル基であって、他の1つが水素原子またはアルキル基の場合である。

ここに該アルキル、該シクロアルキルは更に置換基を有してもよく該アルキル、該シクロアルキル及びその置換基の具体例としては、前記一般式〔I〕におけるRが表わすアルキル、シクロアルキル及びその置換基の具体例が挙げられる。

前記一般式〔I〕において R_1 、 R_2 はそれぞれアルキレン基を表わすが、 R_1 、 R_2 で表わさ

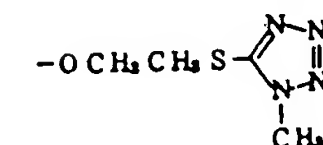
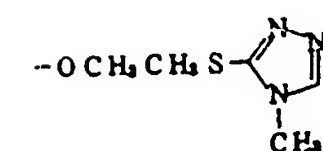
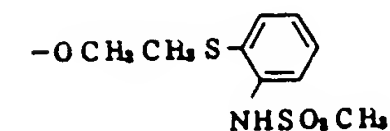
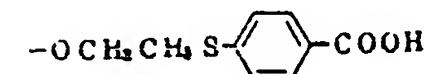
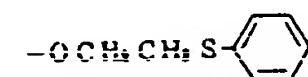
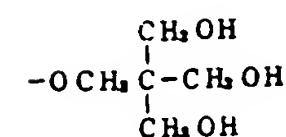
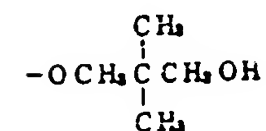
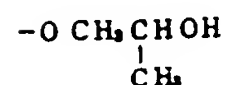
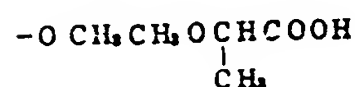
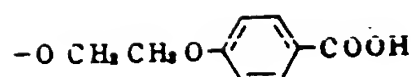
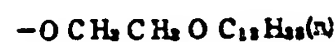
ここで、 R_3 で表わされるアルキル基、シクロアルキル基、アリール基及びヘテロ環基は各々置換基、例えばハロゲン原子（フッ素、塩素又は臭素）、シアノ基、水酸基、アルコキシ基（例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロピルオキシ基、ブトキシ基、オクチルオキシ基など）、アシルオキシ基（例えばアセチルオキシ基、プロピオノイルオキシ基、ブチロイルオキシ基、ベンゾイルオキシ基など）、アシルアミノ基（例えば、ホルムアミノ基、アセチルアミノ基、プロピオノイルアミノ基、ベンゾイルアミノ基など）、スルホンアミド基（例えばメチルスルホンアミド基、オクチルスルホンアミド基、ベンゼンスルホンアミド基など）、スルファモイル基（例えば、メチルスルファモイル基、エチルスルファモイル基、プロピルスルファモイル基、フェニルスルファモイル基など）、スルホニル基（例えば、メチルスルホニル基、エチルスルホニル基、オクチルスルホニル基、ベンゼンスルホニル基など）、カルボキシ基もしくはスルホ基などで置換されていてもよい。これ

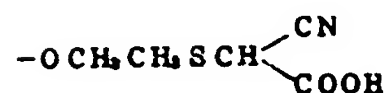
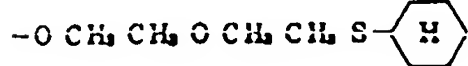
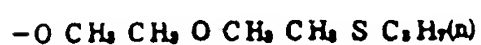
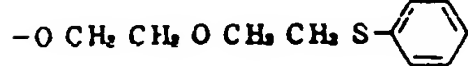
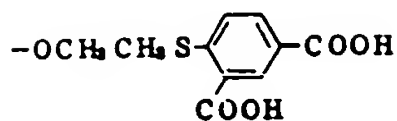
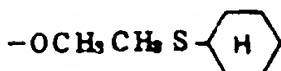
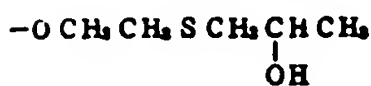
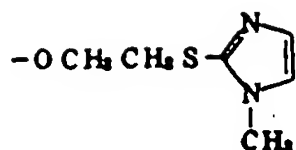
ら置換基はさらにこれらの置換基で置換されてもよい。また、 R_3 で表わされるアルキル基は直鎖であっても分岐していてもよい。

一般式 [I] において b は 0 であってもよく、好ましくは a が 1、 b が 1 の場合であり、さらに好ましくは、 a が 1、 b が 1 で R_1 と R_2 が同じでかつ X と Y が同じ場合である。

以下余白

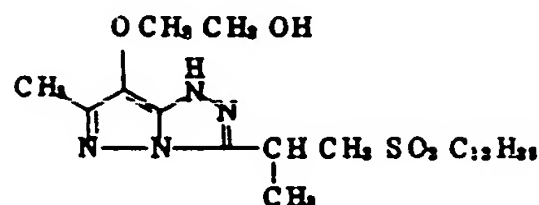
次に本発明に係る二当量マゼンタカプラーの離脱基の代表的な具体例を挙げた。



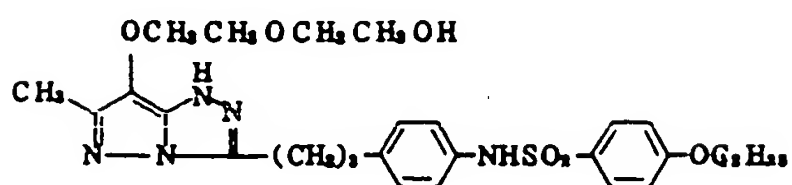


次に本発明に係るカブラーの代表例を挙げるが本発明はこれらに限定されるものではない。

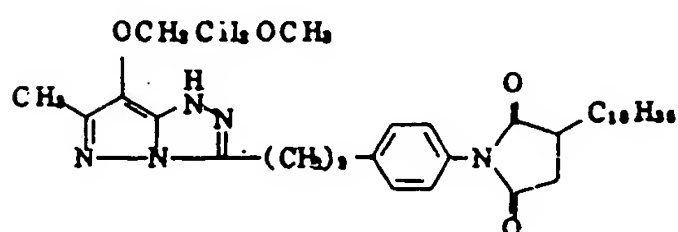
1)



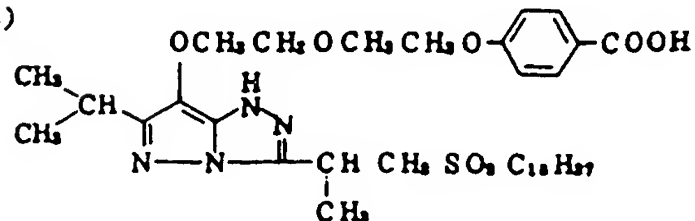
2)

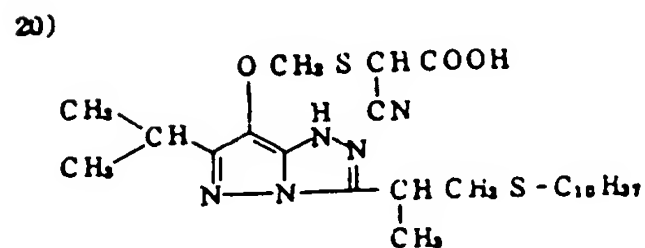
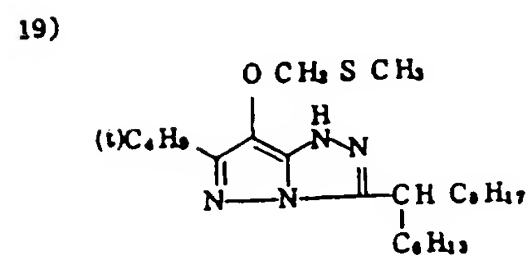
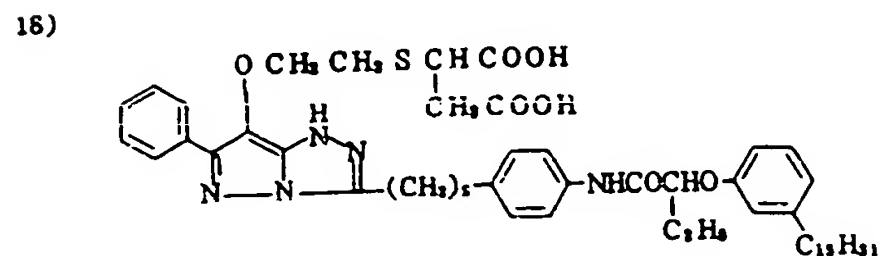
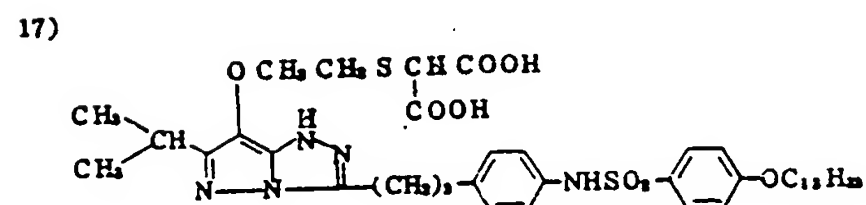
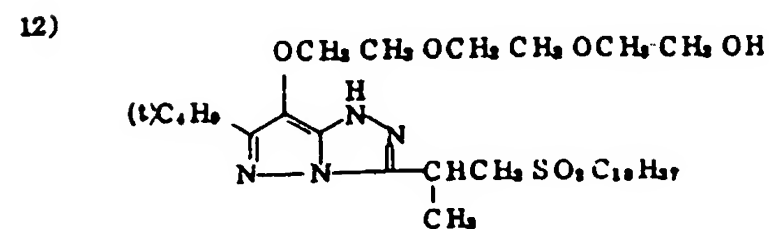
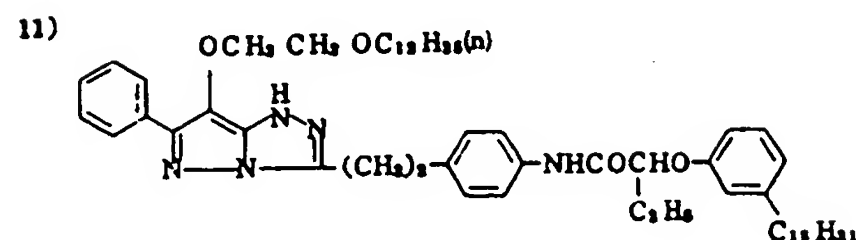
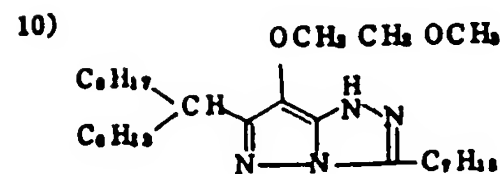
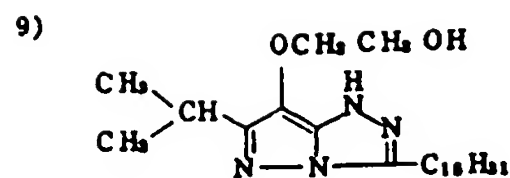
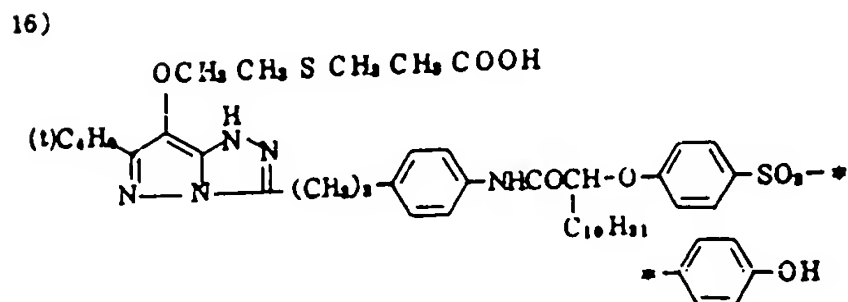
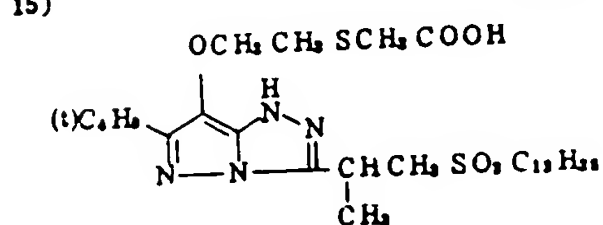
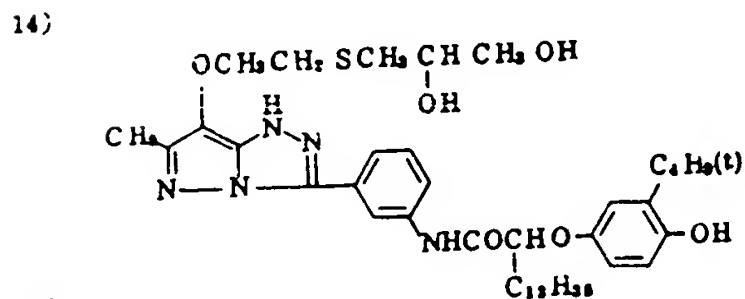
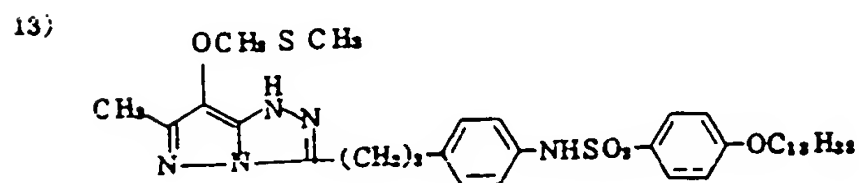
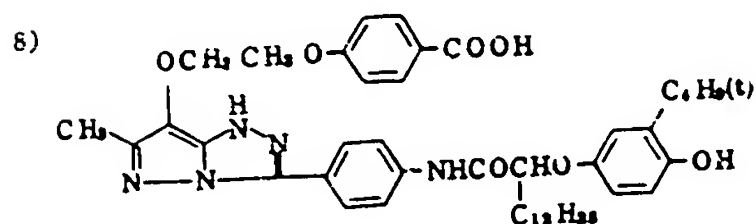
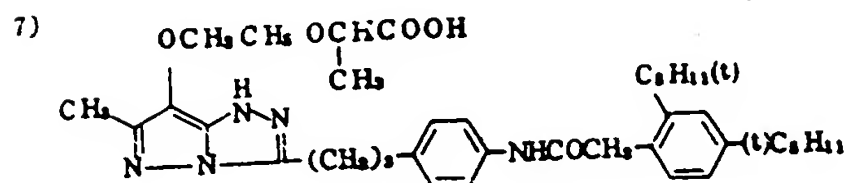
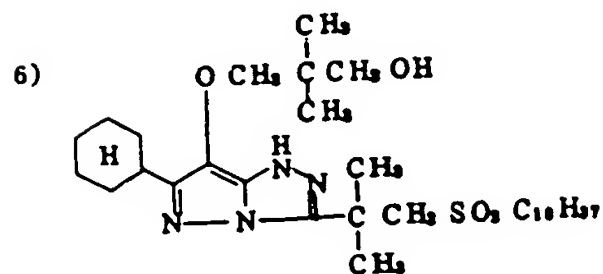
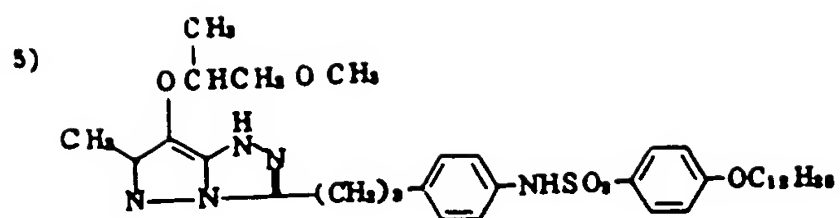


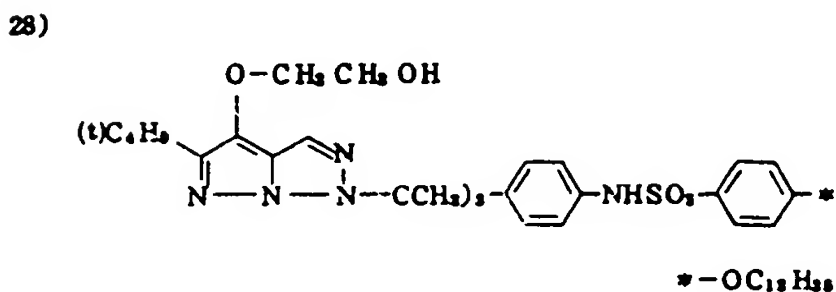
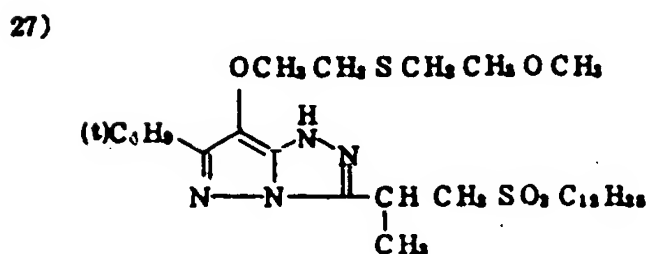
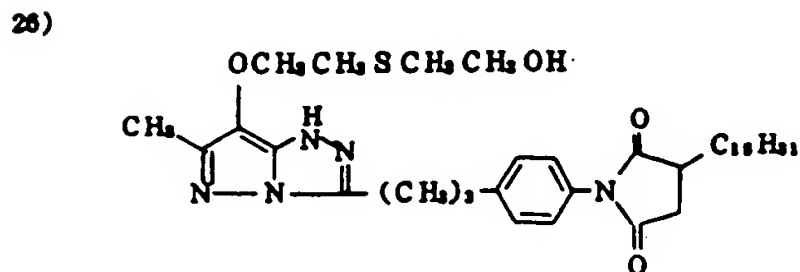
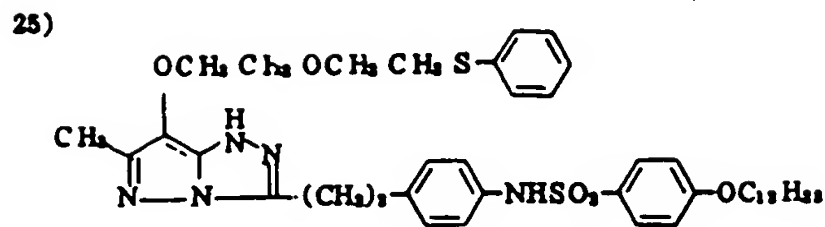
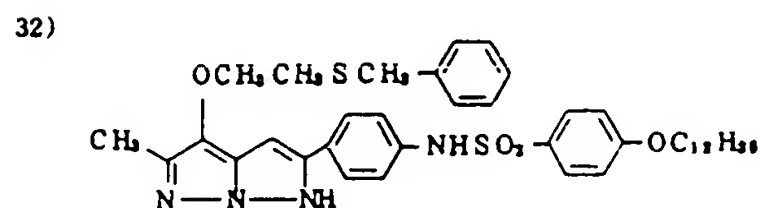
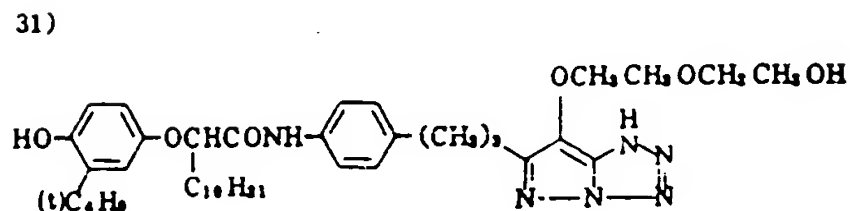
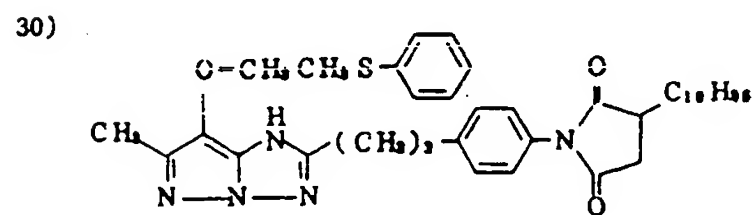
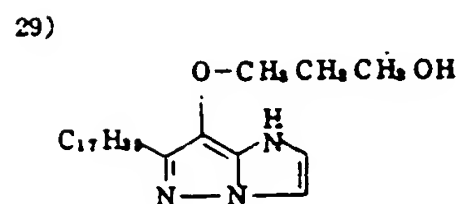
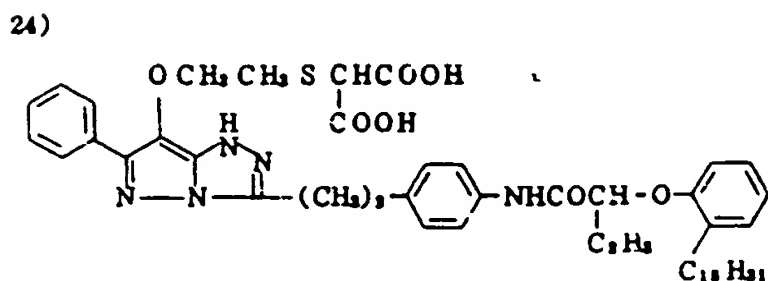
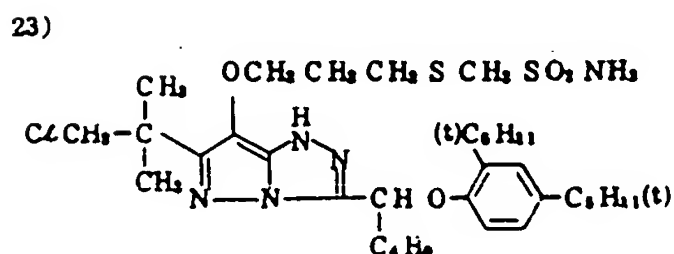
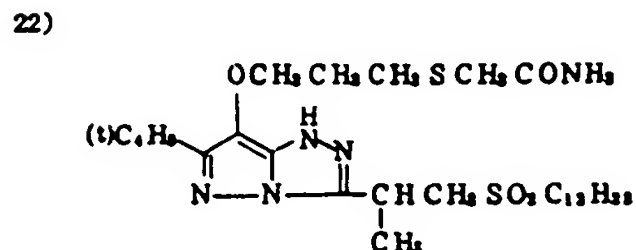
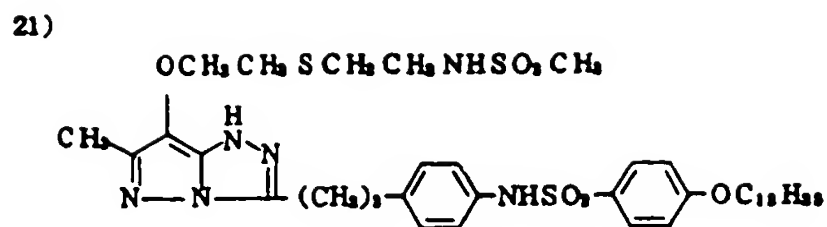
3)



4)

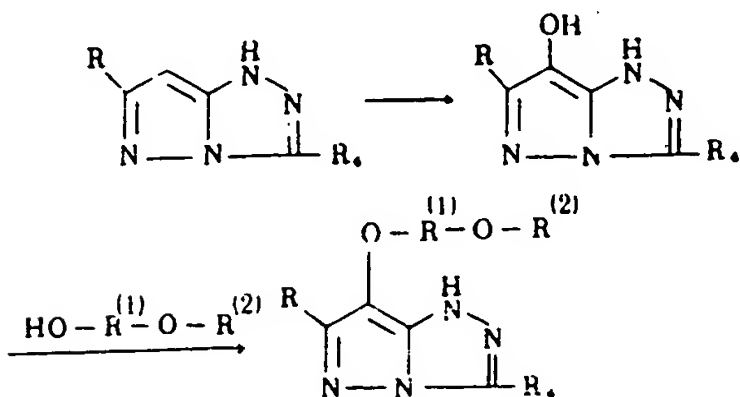




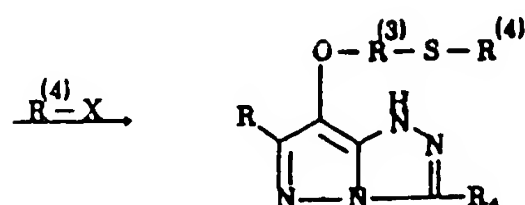
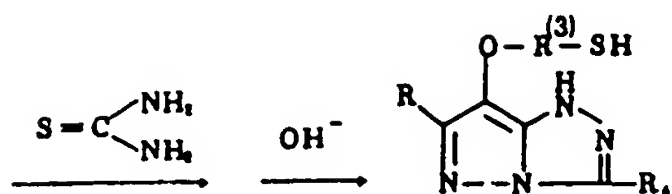
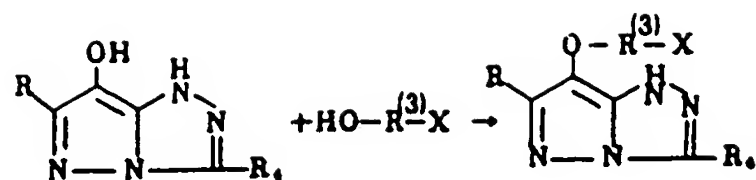


次に本発明のマゼンタカブラーの代表的合成法を記載するが、Journal of the Chemical Society, Perkin I, 1977, 2047~2052、米国特許 3,725,067号、特開昭59-99437号、特開昭58-2045号等を参照にして合成を行なった。

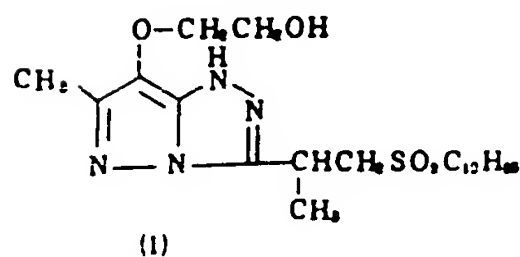
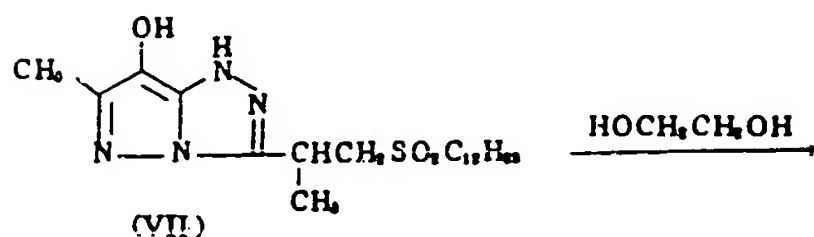
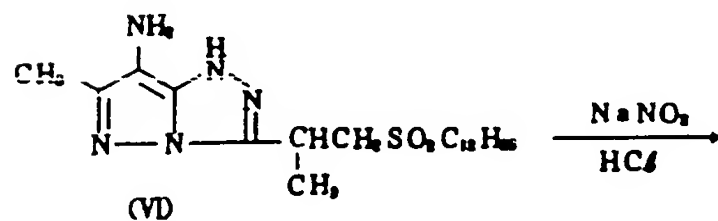
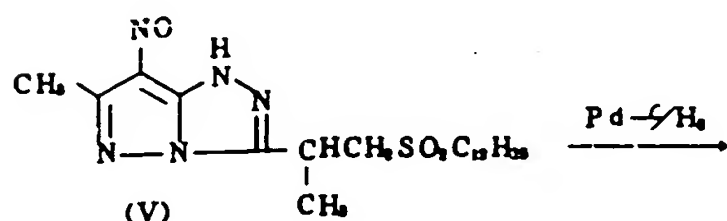
(1) 7位にヒドロキシ基を置換させた後に前記Xで代表した置換基を導入する。



(2) 7位にヒドロキシ基を置換させたのちにハロアルキル化し、ハロアルコキシ基をチオエーテル化する。

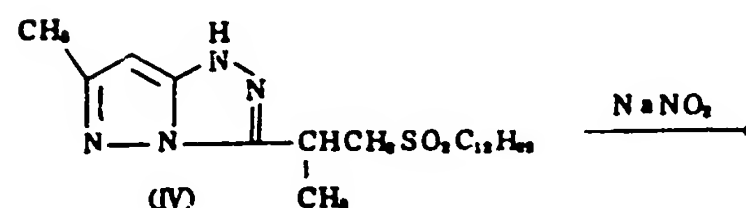
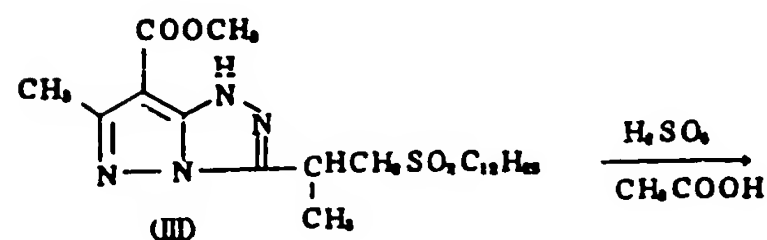
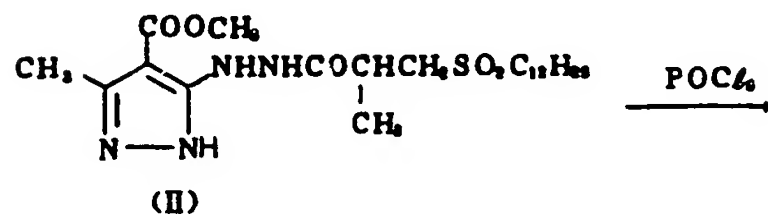
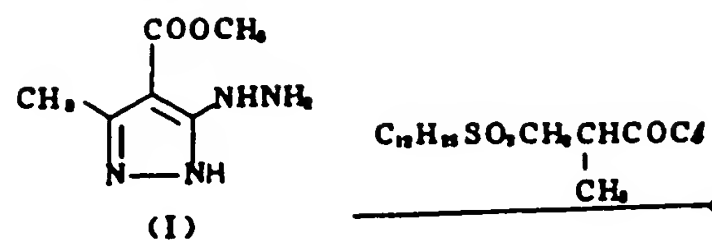


ここでRおよびR₄は、前記一般式〔Ⅱ〕と同様であり、R⁽¹⁾とR⁽³⁾は一般式〔Ⅰ〕のR₁と同様であり、R⁽²⁾とR⁽⁴⁾はそれぞれ一般式〔Ⅰ〕のR₂またはR₃と同様である。次に具体的合成例を挙げる。



合成例 1

化合物例 (1) の合成



(I) の合成

チオカルボヒドラジド 53g を 1ℓ のアルコールに懸濁し、煮沸攪拌のもとにベンズアルデヒド 53g を加える。10分後、α-クロロアセト酢酸エチル 82.3g を滴下し、更に10分後ヒドラジンヒドラート 150g を1時間かけて滴下する。滴下後、更に1時間煮沸攪拌する。その後不溶物を除去し、アルコールを留去する。残渣にトルエン 250ml 加え結晶化させ、ろ取する。よく水洗し、乾燥後トルエンにて再結晶し、目的物を得る。

(II) の合成

18.4g の (I) を 200ml のアセトニトリルと 12g のトリエチルアミンの溶液に加え、攪拌還元下に 32g のβ-オキシデシルスルホニルイソブタン酸クロライドを30分で滴下する。その後2時間還流する。反応液を冷却し、生成した結晶をろ取し、よく水洗し、乾燥するとほぼ定量的に目的物を得られる。

(III) の合成

500ml のトルエン中に 48.7g の (II) および 160g

のオキシ塩化リンを加え、2時間煮沸還流する。その後トルエンを留去し、残液にアセトニトリル 300ml およびピリジン 30g を加え、2時間煮沸する。アセトニトリルを留去し、水を加え、生成する結晶をろ取する。水洗、乾燥後アセトニトリルより再結晶して目的物(Ⅲ)を得る。

(Ⅳ)の合成

23.5g の(Ⅲ)を水 100ml、濃硫酸 10ml に加え、8時間煮沸還流する。放冷後、水 100ml、水酸化ナトリウム 20g よりなる水溶液を攪拌下加える。冷却後、析出した結晶をろ取し、十分水洗する。乾燥後、シリカゲルを担体とし、ベンゼン/アセトンによるカラムクロマトグラフィにより精製する。

(Ⅴ)の合成

20g の(Ⅳ)を水 250ml と濃硫酸 5ml の混合物に加え、亜硝酸ナトリウム 3.5g を水 10ml に加えた溶液を 15℃以下で加える。さらに空温にて2時間攪拌後、反応混合物を 1l の水に注ぐ。析出した結晶をろ取し、アルコール/水、

混合溶媒より再結晶して目的物(Ⅴ)を得る。

(Ⅵ)の合成

15g の(Ⅴ)をアルコール 1l に加え、さらに 1g のパラジウム-炭素(5%)触媒を加え、常圧水素基加する。触媒をろ別後、アルコールを留去し、目的物(Ⅵ)を得る。

(Ⅶ)の合成

10g の(Ⅵ)を 150ml の濃硫酸に加え、攪拌しつつ 17.5g の亜硝酸ナトリウムを 50ml の水に溶解した水溶液を 20℃以下で滴下する。空温にて1時間攪拌後、溶液を2時間加熱還流する。放冷後、水 500ml に注ぎ析出した結晶をろ取する。アルコールにて再結晶し目的物(Ⅶ)を得る。

(1)の合成

5g (0.012モル)の(Ⅶ)とp-トルエンホルホン 2.2g (0.012モル)をエチレングリコール 50ml に加え、8時間加熱攪拌したのちに、水 100ml 加え、析出する結晶をろ別した。シリカゲルを担体とし、溶媒エチル/ヘキサンによりカラムクロマトグラフィにより精製し目的物を得た。

目的物の構造確認は核磁気共鳴スペクトルおよびマススペクトルにて行なった。

本発明の写真感光材料に、本発明に係るマゼンタカプラーを添加する量は、銀 1 モルあたり、 1.5×10^{-3} モル \sim 7.5×10^{-1} モルの範囲が好ましく、より好ましくは 1×10^{-2} モル \sim 5×10^{-1} モルの範囲である。

本発明のハロゲン化銀写真感光材料は、例えばカラーネガのネガ及びポジフィルム、ならびにカラー印画紙などであることができるが、とりわけ直接感賞用に供されるカラー印画紙を用いた場合に本発明方法の効果が有効に発現される。

このカラー印画紙をはじめとする本発明のハロゲン化銀写真感光材料は、単色用のものでも多色用のものでも良い。多色用ハロゲン化銀写真感光材料の場合には、減色法色再現を行うために、通常は写真用カプラーとして、マゼンタ、イエロー及びシアンの各カプラーを含有するハロゲン化銀乳剤層、ならびに非感光性層が支持体上に適宜の層数及び層順で積層した構造を有しているが、該

層数及び層順は重点性能、使用目的によって適宜変更しても良い。

本発明のハロゲン化銀写真感光材料に用いられるハロゲン化銀乳剤には、ハロゲン化銀として臭化銀、沃臭化銀、沃塩化銀、塩臭化銀及び塩化銀等の通常のハロゲン化銀乳剤に使用される任意のものをを用いる事が出来る。

本発明のハロゲン化銀乳剤に用いられるハロゲン化銀粒子は、酸性法、中性法、アンモニア法のいずれかで得られたものでもよい。該粒子は一時に成長させても良いし、種粒子をつくった後、成長させても良い。種粒子をつくる方法と成長させる方法は同じであっても、異なっても良い。

ハロゲン化銀乳剤はハロゲンイオンと銀イオンを同時に混合しても、いずれか一方が存在する中に、他方を混合してもよい。また、ハロゲン化銀結晶の臨界成長速度を考慮しつつ、ハライドイオンと銀イオンを混合液内の pH、PAg をコントロールしつつ逐次同時に添加する事により、生成させても良い。成長後にコンバージョン法を用い

て、粒子のハロゲン組成を変化させても良い。

本発明のハロゲン化銀乳剤の製造時に、必要に応じてハロゲン化銀増感剤を用いる事により、ハロゲン化銀粒子の粒子サイズ、粒子の形状、粒子サイズ分布、粒子の成長速度をコントロール出来る。

本発明のハロゲン化銀乳剤に用いられるハロゲン化銀粒子は、粒子を形成する過程及び／又は成長させる過程で、カドミウム塩、亜鉛塩、鉛塩、タリウム塩、イリジウム塩又は銻塩、ロタウム塩又は銻塩、鉄塩又は銻塩を用いて金属イオンを添加し、粒子内部に及び／又は粒子表面に包含させる事が出来、また適当な還元剤雰囲気におく事により、粒子内部及び／又は粒子表面に還元増感核を付与出来る。

本発明のハロゲン化銀乳剤は、ハロゲン化銀粒子の成長の終了後に不要な可溶性塩類を除去しても良いし、あるいは含有させたままで良い。該塩類を除去する場合には、リサーチ・ディスクロージャー 17643号記載の方法に基づいて行う事が出来る。

セレン化合物を用いるセレン増感法、還元性物質を用いる還元増感法、金その他の貴金属化合物を用いる貴金属増感法などを単独又は組み合わせて用いる事が出来る。

本発明のハロゲン化銀乳剤は、写真業界において、増感色素として知られている色素を用いて、所望の波長域に光学的に増感出来る。増感色素は単独で用いても良いが、2種以上を組み合わせて用いても良い。増感色素とともにそれ自身分光増感作用を持たない色素、あるいは可視光を実質的に吸収しない化合物であって、増感色素の増感作用を強める強色増感剤を乳剤中に含有させても良い。

本発明のハロゲン化銀乳剤には、感光材料の製造工程、保存中、あるいは写真処理中のカブリの防止及び／又は写真性能を安定に保つ事を目的として、化学熱成中及び／又は化学熱成の終了時、及び／又は化学熱成の終了後、ハロゲン化銀乳剤を塗布するまでに、写真業界においてカブリ防止剤又は安定剤として知られている化合物を加える

本発明のハロゲン化銀乳剤に用いられるハロゲン化銀粒子は、内部と表面が均一な層から成っていても良いし、異なる層から成っても良い。

本発明のハロゲン化銀乳剤に用いられるハロゲン化銀粒子は、増感が主として表面に形成されるような粒子であっても良く、また主として粒子内部に形成されるような粒子でも良い。

本発明のハロゲン化銀乳剤に用いられるハロゲン化銀粒子は、規則的な結晶形を持つものでも良いし、球状や板状のような規則的な結晶形を持つものでも良い。これら粒子において、 $[1,0,0]$ 面と $[1,1,1]$ 面の比率は任意のものが使用出来る。又、これら結晶形の複合形を持つものでも良く、様々な結晶形の粒子が複合されても良い。

本発明のハロゲン化銀乳剤は、別々に形成した2種以上のハロゲン化銀乳剤を混合して用いても良い。

本発明のハロゲン化銀乳剤は、常法により化学増感される。即ち、銀イオンと反応できる物質を含む化合物や、活性ゼラチンを用いる物質増感法、

事が出来る。

本発明のハロゲン化銀乳剤のバインダー（又は保護コロイド）としては、ゼラチンを用いるのが有利であるが、それ以外にゼラチン誘導体、ゼラチンと他の高分子のグラフトポリマー、蛋白質、糖誘導体、セルロース誘導体、単一あるいは共重合体の如き合成親水性高分子物質等の親水性コロイドも用いる事が出来る。

本発明のハロゲン化銀乳剤を用いた感光材料の写真乳剤層、その他の親水性コロイド層は、バインダー（又は保護コロイド）分子を架橋させ、膜強度を高める硬膜剤を単独又は併用することにより硬膜される。硬膜剤は、処理液中に硬膜剤を加える必要がない程度に、感光材料を硬膜出来る量添加する事が望ましいが、処理液中に硬膜剤を加える事も可能である。

本発明のハロゲン化銀乳剤を用いた感光材料のハロゲン化銀乳剤層及び／又は他の親水性コロイド層の柔軟性を高める目的で可塑剤を添加出来る。

本発明のハロゲン化銀乳剤を用いた感光材料の

写真乳剤層その他の親水性コロイド層に寸法安定性の改良などを目的として、水不溶又は難溶性合成ポリマーの分散物（ラテックス）を含む事が出来る。

本発明のハロゲン化銀カラー写真感光材料の乳剤層には、見色現像処理において、芳香族第1級アミン現像剤（例えばp-フェニレンジアミン誘導体や、アミノフェノール誘導体など）の酸化体とカップリング反応を行い色素を形成する、色素形成カプラーが用いられる。該色素形成性カプラーは、各々の乳剤層に対して乳剤層の感光スペクトル光を吸収する色素が形成されるように選択されるのが普通であり、青色光感光性乳剤層にはイエロー色素形成カプラーが、緑色光感光性乳剤層にはマゼンタ色素形成カプラーが、赤色光感光性乳剤層にはシアン色素形成カプラーが用いられる。しかしながら目的に応じて上記組み合わせと異なった用い方でハロゲン化銀カラー写真感光材料を作っても良い。

イエロー色素形成カプラーとしては、アシルア

まることができる。水中油滴型乳化分散法は、カプラー等の疎水性添加物を分散させる従来未公知の方法が適用でき、通常、沸点約 150℃ 以上の高沸点有機溶媒に、必要に応じて低沸点及び／または水溶性有機溶媒を併用し溶解し、ゼラチン水溶液などの親水性バインダー中に界面活性剤を用いて攪拌器、ホモジナイザー、コロイドミル、フレンジットミキサー、超音波装置等の分散手段を用いて、乳化分散した後、目的とする親水性コロイド層中に添加すればよい。分散法または分散と同時に低沸点有機溶媒を除去する工程を入れても良い。

高沸点溶媒としては、現像主薬の酸化体と反応しないフェノール誘導体、フタル酸エステル、リン酸エステル、クエン酸エステル、安息香酸エステル、アルキルアミド、脂肪族エステル、トリメシン酸エステル等の沸点 150℃ 以上の有機溶媒が用いられる。

疎水性化合物を低沸点溶媒単独又は高沸点溶媒と併用した溶媒に溶かし、機械的又は超音波を用

セットアミドカプラー（例えば、ベンゾイルアセトアニリド類、ビバロイルアセトアニリド類）、マゼンタ色素形成カプラーとしては、本発明のカプラー以外に5-ピラゾロンカプラー、ピラゾロベンツイミダゾールカプラー、ピラゾロトリアゾール、同族アシルアセトニトリルカプラー等があり、シアン色素形成カプラーとしては、ナフトールカプラー及びフェノールカプラー等がある。

これら色素形成カプラーは分子中にバラスト基と呼ばれるカプラーを非置換化する、炭素数8以上の基を有する事が望ましい。又、これら色素形成カプラーは、1分子の色素が形成されるために4分子の銀イオンが還元される必要がある4等量性であっても、2分子の銀イオンが還元されるだけで良い2等量性のどちらでも良い。

ハロゲン化銀結晶表面に吸着させる必要のない色素形成性カプラー等の疎水性化合物は、固体分散法、ラテックス分散法、水中油滴型乳化分散法等種々の方法を用いる事ができ、これはカプラー等の疎水性化合物の化学構造等に応じて適宜選択

して水中に分散する時の分散助剤として、アニオン性活性剤、ノニオン性界面活性剤、カチオン性界面活性剤を用いる事が出来る。

本発明のカラー写真感光材料の乳剤層間で（同一感光性層間及び／又は異なる感光性層間）、現像主薬の酸化体又は電子移動剤が移動して色濁りが生じたり、鮮鋭性の劣化、粒状性が目立つのを防止するために色カブリ防止剤が用いられる。

該色カブリ防止剤は乳剤層自身に用いても良いし、中間層を隣接乳剤層間に設けて、該中間層に用いても良い。

本発明のハロゲン化銀乳剤を用いたカラー感光材料には、色素画像の劣化を防止する画像安定剤を用いる事が出来る。

本発明の感光材料の保護層、中間層等の親水性コロイド層に感光材料が摩擦等で帯電する事に起因する放電によるカブリ防止、画像のUV光による劣化を防止するために紫外線吸収剤を含んでいても良い。

本発明のハロゲン化銀乳剤を用いたカラー感光

材料には、フィルター層、ハレーション防止層及び／又はイラジエーション防止層等の補助層を設ける事が出来る。これらの層中及び／又は乳剤層中には、現像処理中にカラー感光材料より流出するか、もしくは漂白される染料が含有させられても良い。

本発明のハロゲン化銀乳剤を用いたハロゲン化銀感光材料のハロゲン化銀乳剤層及び／又はその他の親水性コロイド層に感光材料の光沢を低減する加群性を高める、層材相互のくっつき防止等を目標としてマット剤を添加出来る。

本発明のハロゲン化銀乳剤を用いた感光材料の滑り摩擦を低減させるために潤滑剤を添加出来る。

本発明のハロゲン化銀乳剤を用いた感光材料に、帯電防止を目的とした帯電防止剤を添加出来る。帯電防止剤は支持体の乳剤を被覆していない側の帯電防止層に用いられる事もあるし、乳剤層及び／又は支持体に対して乳剤層が被覆されている側の乳剤層以外の保護コロイド層に用いられても良い。

本発明のハロゲン化銀乳剤を用いた感光材料の

介して塗布されても良い。

本発明のハロゲン化銀乳剤を用いた写真感光材料の塗布に際して、塗布性を向上させる為に増粘剤を用いても良い。塗布法としては2種以上の層を同時に塗布する事の出来るエクストールジョンコーティング及びカーテンコーティングが特に有用である。

本発明の感光材料は、本発明の感光材料を構成する乳剤層が感度を有しているスペクトル領域の電磁波を用いて露光出来る。光源としては、自然光(日光)、タングステン電灯、蛍光灯、キセノンアーク灯、炭素アーク灯、キセノンフラッシュ灯、陰極線管フライングスポット、各種レーザー光、発光ダイオード光、電子線、X線、 γ 線、 α 線などによって励起された蛍光体から放出する光等、公知の光源のいずれでも用いることが出来る。

露光時間は通常カメラで用いられる1ミリ秒から1秒の露光時間は勿論、1マイクロ秒より短い露光、例えば陰極線管やキセノン閃光灯を用いて100マイクロ秒～1マイクロ秒の露光を用いるこ

写真乳剤層及び／又は他の親水性コロイド層には塗布性改良、帯電防止、スベリ性改良、乳化分散接着防止及び(現像促進、堅固化、増感等の)写真特性改良等を目的として、種々の界面活性剤が用いられる。

本発明のハロゲン化銀乳剤を用いた感光材料は写真乳剤層、その他の層はパラिता層又は α -オレフラインポリマー等をラミネートした紙、合成紙等の可塑性反射支持体、酢酸セルロース、硝酸セルロース、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、ポリエチレンテレフタレート、ポリカーボネイト、ポリアミド等の半合成又は合成高分子からなるフィルムや、ガラス、金属、陶器などの剛体等に塗布出来る。

本発明のハロゲン化銀材料は、必要に応じて支持体表面にコロナ放電、紫外線照射、火焰処理等を施した後、直接又は(支持体表面の接着性、帯電防止性、寸法安定性、耐摩耗性、硬さ、ハレーション防止性、摩滅特性及び／又はその他の特性を向上するための、1または2以上の下塗層)を

とも出来るし、1秒以上より長い露光も可能である。該露光は連続的に行なわれても、間欠的に行なわれても良い。

本発明のハロゲン化銀写真感光材料は、当業界公知のカラー現像を行う事により画像を形成することが出来る。

本発明において発色現像液に使用される芳香族第1級アミン発色現像主剤は、種々のカラー写真プロセスにおいて広範囲に使用されている公知のものが包含される。これらの現像剤はアミノフェノール系及び p -フェニレンジアミン系現像剤が含まれる。これらの化合物は遊離状態より安定のため一般に塩の形、例えば塩酸塩または硫酸塩の形で使用される。また、これらの化合物は一般に発色現像液1ℓについて約0.1g～約30gの濃度、好ましくは発色現像液1ℓについて約1g～約1.5gの濃度で使用する。

アミノフェノール系現像剤としては、例えば o -アミノフェノール、 p -アミノフェノール、5-アミノ-2-オキシトルエン、2-アミノ-3

ーオキシトルエン、2-オキシ-3-アミノ-1,4-ジメチルベンゼンなどが含まれる。

特に有用な第1級芳香族アミノ系発色現像剤はN, N'-ジアルキル- ρ -フェニレンジアミン系化合物であり、アルキル基及びフェニル基は任意の置換基で置換されていてもよい。その中でも特に有用な化合物例としては、N, N'-ジエチル- ρ -フェニレンジアミン塩酸塩、N-メチル- ρ -フェニレンジアミン塩酸塩、N, N'-ジメチル- ρ -フェニレンジアミン塩酸塩、2-アミノ-5-(N-エチル-N-ドデシルアミノ)-トルエン、N-エチル-N- β -メタンスルホンアミドエチル-3-メチル-4-アミノアニリン塩酸塩、N-エチル-N- β -ヒドロキシエチルアミノアニリン、4-アミノ-3-メチル-N, N'-ジエチルアニリン、4-アミノ-N-(2-メトキシエチル)-N-エチル-3-メチルアニリン- ρ -トルエンスルホネートなどを挙げることができる。

本発明の処理において使用される発色現像液に

る。このような有機酸の金属錯塩を形成するために用いられる最も好ましい有機酸としては、ポリカルボン酸またはアミノポリカルボン酸が挙げられる。これらのポリカルボン酸またはアミノポリカルボン酸はアルカリ金属塩、アンモニウム塩もしくは水溶性アミン塩であってもよい。

これらの具体的代表例としては、次のものを挙げることができる。

- [1] エチレンジアミンテトラ酢酸
- [2] ニトリロトリ酢酸
- [3] イミノジ酢酸
- [4] エチレンジアミンテトラ酢酸ジナトリウム塩
- [5] エチレンジアミンテトラ酢酸テトラ(トリメチルアンモニウム)塩
- [6] エチレンジアミンテトラ酢酸テトラナトリウム塩
- [7] ニトリロトリ酢酸ナトリウム塩

使用される漂白剤は、前記の如き有機酸の金属錯塩を漂白剤として含有すると共に、種々の添加

は、前記第1級芳香族アミノ系発色現像剤に加えて、更に発色現像液に通常添加されている種々の成分、例えば水酸化ナトリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウムなどのアルカリ剤、アルカリ金属亜硫酸塩、アルカリ金属重亜硫酸塩、アルカリ金属チオシアン酸塩、アルカリ金属ハロゲン化物、ベンジルアルコール、水軟化剤及び潤滑剤などを任意に含有せしめることもできる。この発色現像液のpH値は、通常7以上であり、最も一般的には約10～約13である。

本発明においては、発色現像処理した後、定着液を有する処理液で処理するが、該定着液を有する処理液が定着液である場合、その前に漂白処理が行なわれる。該漂白工程に用いる漂白剤としては有機酸の金属錯塩が用いられ、該金属錯塩は、現像によって生成した金属錯を酸化してハロゲン化錯にかえすと同時に発色剤の未発色部を発色させる作用を有するもので、その構成はアミノポリカルボン酸または酢酸、クエン酸等の有機酸で鉄、コバルト、銅等の金属イオンを配位したものであ

る。含有することができる。添加剤としては、特にアルカリハライドまたはアンモニウムハライド、例えば臭化カリウム、臭化ナトリウム、塩化ナトリウム、臭化アンモニウム等の再ハロゲン化剤、金属錯、キレート剤を含有させることが望ましい。また酢酸塩、乳酸塩、酪酸塩、炭酸塩、銅錯塩等のpH緩衝剤、アルキルアミン類、ポリエチレンオキサ이드類等の通常漂白液に添加することができる。知られているものを適宜添加することができる。

更に、定着液及び漂白定着液は、亜硫酸アンモニウム、亜硫酸カリウム、重亜硫酸アンモニウム、重亜硫酸カリウム、重亜硫酸ナトリウム、メタ重亜硫酸アンモニウム、メタ重亜硫酸カリウム、メタ重亜硫酸ナトリウム等の亜硫酸塩や硫酸、過酸、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、重亜硫酸ナトリウム、偏炭酸ナトリウム、重炭酸カリウム、酢酸、酢酸ナトリウム、水酸化アンモニウム等の各種の塩から成るpH緩衝剤を単独或いは2種以上含むことができる。

漂白定着液（浴）に漂白定着補充剤を補充しながら本発明の処理を行なう場合、該漂白定着液（浴）にチオ硫酸塩、チオシアン酸塩又は亜硫酸塩等を含有せしめてもよいし、該漂白定着補充液にこれらの塩類を含有せしめて処理浴に補充してもよい。

本発明においては漂白定着液の活性度を高めるために、漂白定着液中及び漂白定着補充液の貯蔵タンク内で所望により空気の吹き込み、又は酸素の吹き込みをおこなってもよく、或いは適当な酸化剤、例えば過酸化水素、臭素酸塩、過硫酸塩等を適宜添加してもよい。

〔実施例〕

次に、本発明を実施例によって具体的に説明するが本発明はこれらに限定されない。

〔実施例-1〕

第1表に示すような本発明のマゼンタカプラーおよび比較カプラーを各々各1モルに対して0.1モルずつ取り、カプラー重量の1倍量のトリクレジルホスフェートおよび3倍量の酢酸エチルを加

え、60℃に加温して完全に溶解した。この溶液をアルカノールB（アルキルナフタレンスルホネート、デュポン社製）の5%水溶液120mlを含む5%ゼラチン水溶液1200mlと混合し、超音波分散機にて乳化分散し、乳化物を得た。しかるのち、この分散液を陽性洗剤乳剤（洗剤6モル%含有）4kgに添加し、硬膜剤として1,2-ビス（ビニルスルホニル）エタンの2%溶液（水：メタノール=1：1）120mlを加え、下引きされた透明なポリエステルベース上に塗布乾燥し、試料1-1～1-10を作成した。（塗布量20mg/100cm²）

このようにして得られた試料を常法に従ってウェッジ露光を行った後、以下の現像処理を行った結果を第1表に示す。

〔現像処理工程〕

見色現像液	38℃	3分15秒
漂白液	・	4分20秒
水洗	・	3分15秒
定着液	・	4分20秒

水洗	・	3分15秒
安定液	・	1分30秒
乾燥	47℃±55℃	16分30秒

各処理工程において、使用した処理液組成は下記の如くである。

〔見色現像液組成〕

炭酸カリウム	30 g
炭酸水素ナトリウム	2.5 g
亜硫酸カリウム	5 g
臭化ナトリウム	1.3 g
灰化カリウム	2 g
ヒドロキシルアミン四硫酸塩	2.5 g
塩化ナトリウム	0.6 g
ジエチレントリアミン五酢酸ナトリウム	2.5 g
4-アミノ-3-メチル-N-エチル-N-(β-ヒドロキシエチル)アニリン硫酸塩	4.8 g
水酸化カリウム	1.2 g
水を加えて1ℓとし、水酸化カリウムまたは20	

〔%硫酸を用いて、pH 10.06に調整する。〕

〔漂白液組成〕

エチレンジアミンテトラ酢酸鉄	
アンモニウム塩	100 g
エチレンジアミンテトラ酢酸	10 g
臭化アンモニウム	150 g
水酢酸	40 ml
臭素酸ナトリウム	10 g
水を加えて1ℓとし、アンモニア水または水酢酸を用いてpH 3.5に調整する。	

〔定着液組成〕

チオ硫酸アンモニウム	180 g
無水亜硫酸ナトリウム	12 g
メタ亜硫酸ナトリウム	2.5 g
エチレンジアミンテトラ酢酸2ナトリウム	0.5 g
炭酸ナトリウム	10 g
水を加えて1ℓとする。	

〔安定化液組成〕

ホルマリン（37%水溶液）	2 ml
---------------	------

コニダックス

(小西六写真工業(株) 製)

水を加えて1ℓとする。

5 ml

以下余白

第 1 表

試料No	使用カプラー	比感度 ¹⁾	最大濃度	ホルマリン耐性 ²⁾	耐光性 ³⁾
1-1	比較カプラー 1	100	2.65	95	27
1-2	2	43	1.29	38	69
1-3	3	70	2.23	80	62
1-4	本発明カプラー	98	2.69	95	70
1-5	3	103	2.72	98	72
1-6	6	102	2.75	92	68
1-7	7	97	2.70	93	69
1-8	13	108	2.73	92	75
1-9	15	101	2.68	96	72
1-10	20	97	2.71	98	71

1) 比感度はカプリー濃度 + 0.1の濃度を与える露光量の逆数で、比較カプラー 1) を用いた試料 No. 1 を 100 とした。

2) 30℃、62%RHに調湿、調湿された0.9%ホルマリン水溶液を6cc加えた密閉容器に試料を3日間投入した後、発色現像を行なう。比較としてホルマリン未処理の試料を共に現像する。なお、ホルマリン耐性は次式に従って求めた。

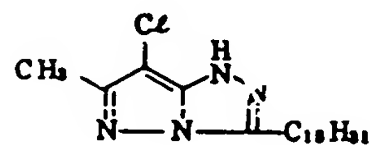
$$\text{ホルマリン耐性} = \frac{\text{ホルマリン処理試料の発色濃度}}{\text{ホルマリン未処理試料の発色濃度}} \times 100(\%)$$

3) 発色現像処理後の試料をキセノンフェードメーターに5日間照射し、初濃度 = 1.0のところの色素残留%を示した。

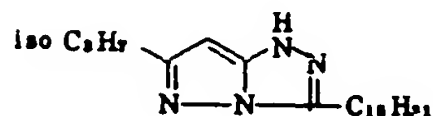
以下余白

$$\text{耐光性} = \frac{\text{キセノンフェードメーター5日間照射後の濃度}}{1.0} \times 100$$

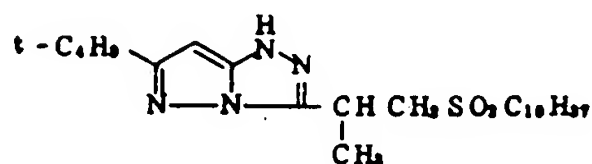
比較カプラー 1)



比較カプラー 2)



比較カプラー 3)



第1表から本発明カプラーが現色性、ホルマリン耐性耐光性に優れていることが明らかである。

〔実施例-2〕

実施例-1に於ける試料1-1~1-10を同様にウェッジ露光し、以下の現像処理を行なった。これらの結果を第2表に示す。なお透明度、耐光性の測定は実施例-1と同一方法により行なった。

〔現像処理工程〕

現色現像	38℃	3分30秒
漂白定着	33℃	1分30秒
安定化処理		
／又は水洗処理	25~30℃	3分
乾燥	75~80℃	2分

各処理工程において、使用した処理液組成は下記の如くである。

〔現色現像液〕

ベンジルアルコール	15 g/l
エチレングリコール	15 g/l
亜硫酸カリウム	2.0 g
臭化カリウム	0.7 g

〔安定化液〕

5-クロロ-2-メチル-4-	
イソチアゾリン-3-オン	1.0 g
エチレングリコール	10 g

以下余白

塩化ナトリウム	0.2 g
炭酸カリウム	30.0 g
ヒドロキシルアミン硫酸塩	3.0 g
ポリリン酸(TPPS)	2.5 g
3-メチル-4-アミノ-N-	
エチル-N-(β-メタンスルホン	
アミドエチル)-アニリン硫酸塩	5.5 g
螢光増白剤(4,4'-ジアミノ	
スチルベンズスルホン置換体)	1.0 g
水酸化カリウム	2.0 g
水を加えて全量を1ℓとし、pH10.20に調整する。	

〔漂白定着液〕

エチレンジアミンテトラ酢酸第2鉄	
アンモニウム2水塩	60 g
エチレンジアミンテトラ酢酸	3 g
チオ硫酸アンモニウム(70%溶液)	100 g/l
亜硫酸アンモニウム(40%溶液)	27.5 g/l
炭酸カリウムまたは水酸化でpH7.1に調整し水を加えて全量を1ℓとする。	

第2表

試料名	使用カプラー	比厚度	最大濃度	耐光性
2-1	比較カプラー1	100	2.37	2.4
2-2	2	49	1.41	6.7
2-3	3	70	2.01	5.9
2-4	本発明カプラー(1)	103	2.47	6.6
2-5	(4)	102	2.39	6.7
2-6	(6)	107	2.42	6.1
2-7	(7)	99	2.41	6.0
2-8	04	98	2.45	6.3
2-9	09	103	2.50	6.5
2-10	09	101	2.49	6.6

第2表の結果からも明らかなように本発明のカブラーを含む試料2-4~2-10は比較試料に比べ感度、見色性、耐光性に優れていることがわかる。

〔実施例-3〕

次の各層をアナターゼ型の酸化チタンを含有したポリエチレン樹脂コート紙上に順番に塗設することによりハロゲン化銀カラー写真感光材料を調製した。

以下の感度は 100cm^2 当りのものを示す。

(1) 20mgのゼラチン、感量として5mgの青感性感光化銀乳剤、そして8mgのイエローカブラーおよび0.1mgの2,5-ジ-1-オクチルハイドロキノン溶解した3mgのジ-オクチルフタレートカブラー溶解を含む層。

(2) 12mgのゼラチン、0.5mgの2,5-ジ-1-オクチルハイドロキノンおよび4mgの紫外線吸収剤を溶解した2mgのジ-オクチルフタレート紫外線吸収剤溶解を含む中間層。

(3) 18mgのゼラチン、感量として4mgの緑感

性感光化銀乳剤、そして5mgのマゼンタカブラーおよび0.2mgの2,5-ジ-1-オクチルハイドロキノン溶解した2.5mgのジ-オクチルフタレートカブラー溶解を含む層。

(4) (2)と同じ組成物を含む中間層。

(5) 16mgのゼラチン、感量として4mgの赤感性感光化銀乳剤、そして3.5mgのシアンカブラーおよび0.1mgの2,5-ジ-1-オクチルハイドロキノン溶解した2.0mgのトリクレグルホスフェートカブラー溶解を含む層。

(6) 9mgのゼラチンを含有しているゼラチン保護層。

(1)から(6)の各層には塗布助剤を添加し、更に(4)および(6)の層にはゼラチン凝縮剤を添加した。

(2)、(4)の紫外線吸収剤としては、下記製造のUV-1とUV-2を混合して用いた。

上記の多層感光材料は、実施例-2と同様な処理をした。各層に用いられたイエローカブラー、マゼンタカブラー、シアンカブラーとその結果を

第3表に示す。

各試料は白色露光をした後のマゼンタ濃度について測定した。

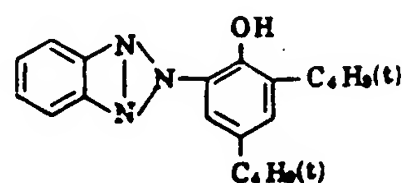
また比感度、耐光性の測定は実施例1と同方法で行った。

第3表より本発明カブラーの色素面塗の耐光性が優れていることは明らかであり、また紫外線吸収剤を使用することによって更に向上することも明らかである。

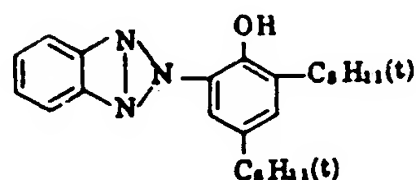
以下余白

紫外線吸収剤

UV-1

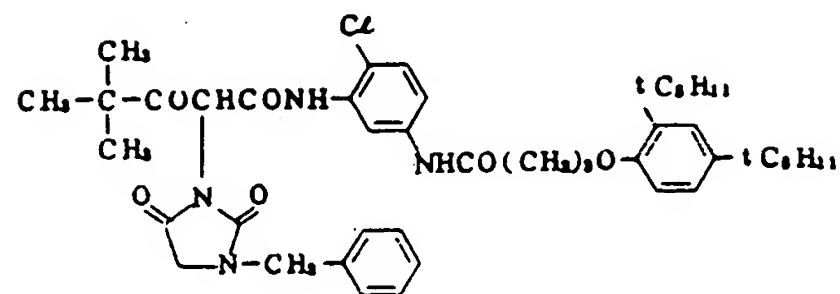


UV-2

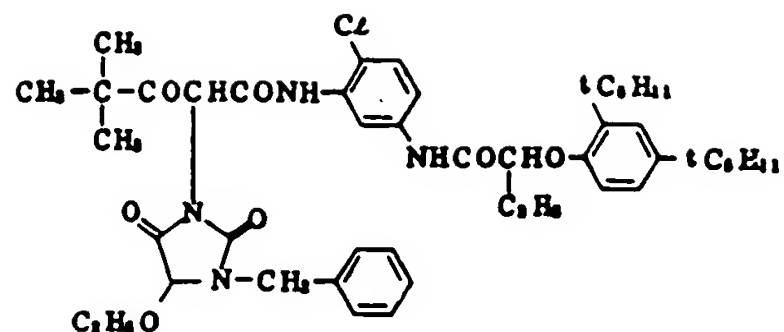


Y-カブラー

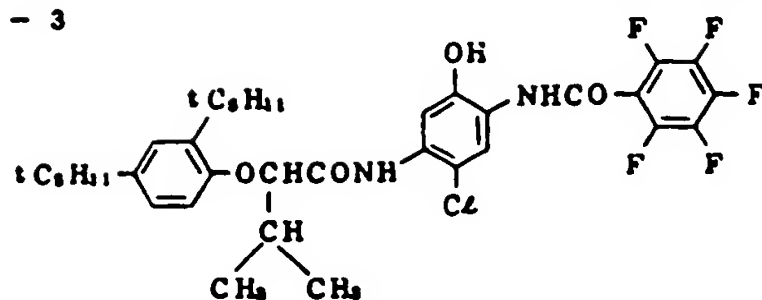
Y-1



Y - 2

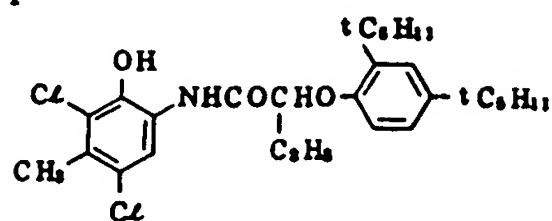


C - 3

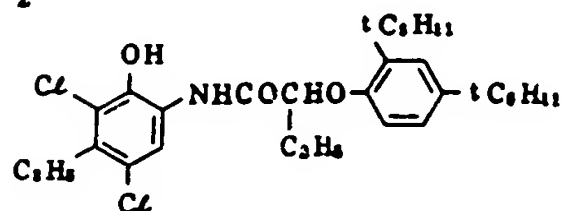


C - カブラー

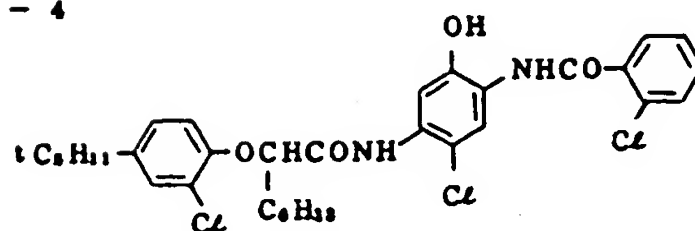
C - 1



C - 2



C - 4



第 3 表

試料名	層 (1)	層 (3)	層 (5)		比 色 度	最 大 波 長	耐 光 性	備 考
	Y-カブラー	Y-カブラー	C-カブラー	紫外線 吸収率				
3-1	Y-1	比較カブラー (1)	C-1	—	100	231	24	
3-2	Y-1	比較カブラー (1)	C-1	UV-1 UV-2	98	221	33	層(5)に更に紫 外線吸収剤を 2mgずつ添加
3-3	Y-1	本発明カブラー (1)	C-1	—	101	227	72	
3-4	Y-1	本発明カブラー (1)	C-1	UV-1 UV-2	99	231	76	
3-5	Y-2	本発明カブラー (1)	C-2	UV-1 UV-2	100	228	73	
3-6	Y-2	本発明カブラー (1)	C-2	UV-1 UV-2	100	230	85	試料3-5の層 面と層面との間 に層面と同じ層 を添加
3-7	Y-1	本発明カブラー (1)	C-3	UV-1 UV-2	98	230	83	
3-8	Y-1	本発明カブラー (1)	C-3	UV-1 UV-2	102	235	87	試料3-6と 同じ構成
3-9	Y-1	本発明カブラー (1)	C-4	UV-1 UV-2	101	234	79	
3-10	Y-2	本発明カブラー (1)	C-1	UV-1 UV-2	99	229	75	
3-11	Y-2	本発明カブラー (1)	C-1	UV-1 UV-2	101	236	81	